

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/001974

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 D01F6/80 D01F6/84 D21F7/08 D05C17/00 D04G1/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 D01F D21F D05C D04G		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 010 713 A (INVENTA FISCHER AG) 21 June 2000 (2000-06-21) the whole document	1,2,4-21
X	EP 1 004 611 A (INVENTA FISCHER AG) 31 May 2000 (2000-05-31) the whole document	1,2,4-21
X	WO 99/46323 A (BASF CORP ; BAILEY BOBBY J (US); HU HARRY Y (US)) 16 September 1999 (1999-09-16) the whole document	1,2,4-21
X	WO 93/25736 A (HABERKORN HERBERT ; BASF AG (DE); HAHN KARL (DE); LAUN MARTIN (DE); MA) 23 December 1993 (1993-12-23) the whole document	1,2,4-21
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *G* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 25 February 2005		Date of mailing of the international search report 03/03/2005
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Fiocco, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/001974

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 260 533 A (SHALABY, SHALABY W) 27 November 2002 (2002-11-27) page 3, line 8 - line 10 example 3	1,3-21
X	EP 0 216 109 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED; JAPAN EXLAN COMPANY, LTD) 1 April 1987 (1987-04-01)  example 1	1,3-6,8, 10, 12-14, 16-21

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/001974

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1010713	A	21-06-2000	DE 19858365 A1	21-06-2000
			CN 1259533 A	12-07-2000
			DE 59905991 D1	24-07-2003
			EP 1010713 A2	21-06-2000
			ES 2202996 T3	01-04-2004
			TR 9903109 A2	21-07-2000
			TW 555786 B	01-10-2003
EP 1004611	A	31-05-2000	DE 19854421 A1	31-05-2000
			CN 1263123 A	16-08-2000
			DE 59904268 D1	20-03-2003
			EP 1004611 A1	31-05-2000
			ES 2192823 T3	16-10-2003
			KR 2000035694 A	26-06-2000
			TW 546323 B	11-08-2003
WO 9946323	A	16-09-1999	BG 104746 A	30-04-2001
			BR 9908608 A	14-11-2000
			CA 2249005 A1	09-09-1999
			CA 2323360 A1	16-09-1999
			CN 1294611 T	09-05-2001
			EA 2974 B1	26-12-2002
			WO 9946323 A1	16-09-1999
			EP 1062270 A1	27-12-2000
			HU 0102204 A2	28-10-2001
			ID 25869 A	09-11-2000
			JP 2002506102 T	26-02-2002
			PL 342814 A1	02-07-2001
			SK 11992000 A3	09-04-2001
			TR 200002589 T2	23-07-2001
			TW 448202 B	01-08-2001
			ZA 9901879 A	11-10-2000
WO 9325736	A	23-12-1993	DE 4218719 A1	09-12-1993
			AU 4317093 A	04-01-1994
			BR 9306503 A	15-09-1998
			CA 2137375 A1	23-12-1993
			CN 1089670 A ,C	20-07-1994
			DE 59301269 D1	08-02-1996
			EE 3196 B1	15-06-1999
			WO 9325736 A1	23-12-1993
			EP 0644959 A1	29-03-1995
			ES 2081217 T3	16-02-1996
			JP 3179105 B2	25-06-2001
			JP 7506639 T	20-07-1995
			KR 264615 B1	01-09-2000
			LT 3089 B	25-11-1994
			LV 10794 A ,B	20-08-1995
			RU 2114939 C1	10-07-1998
			SK 150994 A3	10-05-1995
EP 1260533	A	27-11-2002	US 2001051814 A1	13-12-2001
			US 2002120291 A1	29-08-2002
			EP 1260533 A2	27-11-2002
EP 0216109	A	01-04-1987	JP 62045718 A	27-02-1987
			EP 0216109 A2	01-04-1987

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/001974

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 D01F6/80 D01F6/84 D21F7/08 D05C17/00 D04G1/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 7 D01F D21F D05C D04G

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)  
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 010 713 A (INVENTA FISCHER AG) 21 juin 2000 (2000-06-21) le document en entier	1,2,4-21
X	EP 1 004 611 A (INVENTA FISCHER AG) 31 mai 2000 (2000-05-31) le document en entier	1,2,4-21
X	WO 99/46323 A (BASF CORP ; BAILEY BOBBY J (US); HU HARRY Y (US)) 16 septembre 1999 (1999-09-16) le document en entier	1,2,4-21
X	WO 93/25736 A (HABERKORN HERBERT ; BASF AG (DE); HAHN KARL (DE); LAUN MARTIN (DE); MA) 23 décembre 1993 (1993-12-23) le document en entier	1,2,4-21
-/-		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

25 février 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/03/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fiocco, M

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/001974

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 1 260 533 A (SHALABY, SHALABY W) 27 novembre 2002 (2002-11-27) page 3, ligne 8 - ligne 10 exemple 3	1,3-21
X	EP 0 216 109 A (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED; JAPAN EXLAN COMPANY, LTD) 1 avril 1987 (1987-04-01)  exemple 1	1,3-6,8, 10, 12-14, 16-21

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/001974

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1010713	A	21-06-2000	DE 19858365 A1	21-06-2000
			CN 1259533 A	12-07-2000
			DE 59905991 D1	24-07-2003
			EP 1010713 A2	21-06-2000
			ES 2202996 T3	01-04-2004
			TR 9903109 A2	21-07-2000
			TW 555786 B	01-10-2003
EP 1004611	A	31-05-2000	DE 19854421 A1	31-05-2000
			CN 1263123 A	16-08-2000
			DE 59904268 D1	20-03-2003
			EP 1004611 A1	31-05-2000
			ES 2192823 T3	16-10-2003
			KR 2000035694 A	26-06-2000
			TW 546323 B	11-08-2003
WO 9946323	A	16-09-1999	BG 104746 A	30-04-2001
			BR 9908608 A	14-11-2000
			CA 2249005 A1	09-09-1999
			CA 2323360 A1	16-09-1999
			CN 1294611 T	09-05-2001
			EA 2974 B1	26-12-2002
			WO 9946323 A1	16-09-1999
			EP 1062270 A1	27-12-2000
			HU 0102204 A2	28-10-2001
			ID 25869 A	09-11-2000
			JP 2002506102 T	26-02-2002
			PL 342814 A1	02-07-2001
			SK 11992000 A3	09-04-2001
			TR 200002589 T2	23-07-2001
			TW 448202 B	01-08-2001
			ZA 9901879 A	11-10-2000
WO 9325736	A	23-12-1993	DE 4218719 A1	09-12-1993
			AU 4317093 A	04-01-1994
			BR 9306503 A	15-09-1998
			CA 2137375 A1	23-12-1993
			CN 1089670 A ,C	20-07-1994
			DE 59301269 D1	08-02-1996
			EE 3196 B1	15-06-1999
			WO 9325736 A1	23-12-1993
			EP 0644959 A1	29-03-1995
			ES 2081217 T3	16-02-1996
			JP 3179105 B2	25-06-2001
			JP 7506639 T	20-07-1995
			KR 264615 B1	01-09-2000
			LT 3089 B	25-11-1994
			LV 10794 A ,B	20-08-1995
			RU 2114939 C1	10-07-1998
			SK 150994 A3	10-05-1995
EP 1260533	A	27-11-2002	US 2001051814 A1	13-12-2001
			US 2002120291 A1	29-08-2002
			EP 1260533 A2	27-11-2002
EP 0216109	A	01-04-1987	JP 62045718 A	27-02-1987
			EP 0216109 A2	01-04-1987

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
3 mars 2005 (03.03.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 2005/019510 A2

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : D01F 6/80,  
6/84, D21F 7/08, D05C 17/00, D04G 1/00

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/001974

(22) Date de dépôt international : 23 juillet 2004 (23.07.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/09155 25 juillet 2003 (25.07.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : RHO-  
DIA PERFORMANCES FIBRES [FR/FR]; Avenue de  
l'Hermitage, F-62223 Saint Laurent Blagny Cedex (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) :  
CLEMENT, Florence [FR/FR]; 2, Clos de beau Site,  
F-69510 Yzeron (FR). BOUQUEREL, Franck [FR/FR];  
93, rue du Dauphiné, F-69003 Lyon (FR). ROBERT,  
Gilles [FR/FR]; 3, rue de Grange Haute, F-69540 Irigny  
(FR). THIERRY, Jean-François [FR/FR]; 3, rue des  
Cerisiers, F-69340 Francheville (FR).

(74) Mandataire : ESSON, Jean-Pierre; RHODIA SER-  
VICES, Direction de la Propriété Industrielle, Centre de  
Recherches de Lyon B.P. 62, F-69192 Saint-Fons Cedex  
(FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de  
protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,  
GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG,  
MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre  
de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI,  
SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

WO 2005/019510 A2

(54) Title: ABRASION-RESISTANT WIRES, FIBRES AND FILAMENTS

(54) Titre : FILS, FIBRES, FILAMENTS RESISTANTS A L'ABRASION.

(57) Abstract: The invention relates to wires, fibres and filaments having improved resistance to abrasion, which are suitable, for example, for the production of felts for papermaking machines. In particular, the invention relates to polyamide- or polyester-based wires, fibres and filaments.

(57) Abrégé: La présente invention concerne des fils, fibres ou filaments, ayant une résistance à l'abrasion améliorée, et notamment utilisables pour la réalisation de feutres pour machines à papier. Elle concerne plus particulièrement des fils, fibres ou filaments à base de polyamide ou de polyester.

1 AP20 Rec'd PCT/PTO 24 JAN 2006

**FILS, FIBRES, FILAMENTS RESISTANTS A L'ABRASION**

La présente invention concerne des fils, fibres ou filaments, ayant une résistance à l'abrasion améliorée, et notamment utilisables pour la réalisation de feutres pour machines à papier. Elle concerne plus particulièrement des fils, fibres ou filaments à base de polyamide ou de polyester.

Les propriétés que doivent présenter des articles filés sont différentes selon leur utilisation. Parmi celles-ci, on peut citer par exemple la résistance mécanique, la transparence, la brillance, la blancheur, l'aptitude à la teinture, le retrait, la capacité de rétention d'eau, la résistance au feu, la stabilité et la longévité à la chaleur... Une propriété qui peut être exigée, notamment pour les applications dans les domaines industriels ou les domaines dits de fil technique, est la résistance à l'abrasion.

C'est le cas par exemple des feutres, qui sont des structures composites comprenant un empilement de couches de tissés (obtenus à partir de monofilaments continus) et de couches de non tissés (obtenus à partir de fibres coupées), les couches étant assemblées en général par aiguilletage. L'augmentation de la résistance à l'abrasion permet en général d'augmenter la durée de vie des articles fabriqués à partir des fils, fibres ou filaments. Dans le cas des feutres pour machines à papier, qui sont réalisés à partir de fibres synthétiques, cette propriété est devenue critique pour de nombreuses raisons : remplacement des agents de blanchissage chimique par des particules solides par exemple de carbonate de calcium, augmentation des vitesses de production ou des températures d'utilisation des machines à papier qui sollicitent les feutres de façon plus critique.

C'est également le cas par exemple des tapis et des moquettes, des cordes et courroies, des filets, des tissus utilisés dans le domaine de la sérigraphie ou de la filtration. Dans ce cas, les sollicitations mécaniques de frottement ou abrasion sur ces articles sont telles que la propriété de tenue à l'abrasion caractérise directement leur durée de vie.

Une solution connue pour améliorer la résistance à l'abrasion des articles filés est d'augmenter le degré de polymérisation du matériau synthétique à partir duquel ils sont fabriqués. C'est ainsi que sont développées des fibres fabriquées à partir de résines thermoplastiques de masse moléculaire de plus en plus importante. Cette augmentation de la masse moléculaire se traduit par une augmentation de la viscosité fondue du polymère. Le filage de fibres de très haute viscosité fondue nécessite en effet la mise en œuvre de pressions de filage très élevées et/ou de températures de filage très élevées qui peuvent provoquer des dégradations du polymère. Une alternative possible, décrite dans les brevets US 5234644 et US 5783501 consiste à produire des fils ou fibres de

masses moléculaires classiques puis à augmenter, a posteriori (sur la fibre dans le cas de US5234644 ou sur le feutre dans le cas de US5783501), la viscosité des polymères. Cette solution présente toutefois des limites. Ainsi cela ajoute une étape supplémentaire dans le procédé et nécessite l'emploi de solutions chimiques contenant des catalyseurs.

- 5 Une autre solution connue consiste à filer des polymères de haute masse moléculaire mais dont on cherche à diminuer la viscosité fondue. Cela peut être obtenu grâce à la mise en œuvre de polymères comprenant des chaînes macromoléculaires étoilées. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoilées sont par exemple décrits dans les documents FR 2.743.077, FR 2.779.730, US 5.959.069, 10 EP 0.632.703, EP 0.682.057 et EP 0.832.149. Ces composés sont connus pour présenter une fluidité améliorée par rapport à des polyamides linéaires de même masse moléculaire. Cependant les fils, fibres ou filaments obtenus à partir de ces polymères ne présentent pas de bonnes propriétés de résistance à l'abrasion.

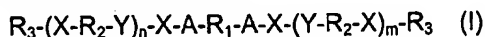
- Une autre solution pour améliorer la résistance à l'abrasion des articles réalisés à 15 partir de fibres consiste à utiliser des articles présentant une frisure tridimensionnelle, telle que décrite dans le brevet CA 2076726.

- Il est également connu pour améliorer la résistance à l'abrasion des articles filés d'introduire dans les fils des particules de taille nanométrique, telles que de la silice ou une montmorillonite. Ces articles sont notamment décrits dans le document 20 WO01/02629.

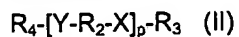
La présente invention a pour objectif de proposer une autre solution pour l'obtention d'articles filés à haute résistance à l'abrasion.

- A cet effet l'invention propose des fils, fibres et filaments résistants à l'abrasion obtenus à partir d'une composition comprenant une matrice polymérique, la matrice 25 polymérique consistant en un polycondensat constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires 30 répondant à la formule (II) suivante



dans lesquelles

-X-Y- est un radical issu de la polycondensation de deux fonctions réactives F<sub>1</sub> et F<sub>2</sub> telles que

- 35 - F<sub>1</sub> est le précurseur du radical -X- et F<sub>2</sub> le précurseur du radical -Y- ou inversement,

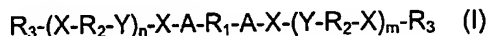
- les fonctions F<sub>1</sub> ne peuvent réagir entre elles par condensation

- les fonctions  $F_2$  ne peuvent réagir entre elles par condensation
- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.
- $R_2$  est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non
- 5 comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.
- $R_3, R_4$  représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné
- $R_1$  est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.
- 10 - n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500, préférentiellement entre 100 et 400.

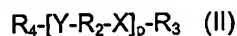
Toutes les fonctions de polycondensation connues peuvent être utilisées dans le cadre de l'invention pour  $F_1$  et  $F_2$ .

- Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, la matrice polymérique est
- 15 un polyamide A1 constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires
- 20 répondant à la formule (II) suivante :



dans lesquelles :

- Y est le radical  $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$  quand X représente le radical  $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$ ,
- Y est le radical  $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$  quand X représente le radical  $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$ ,

- 25 - A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.
- $R_2$  est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.
  - $R_3, R_4$  représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

- 30 comprenant un groupement  $\begin{array}{c} \text{---C---} \\ || \\ O \end{array}$  ou  $\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ R_5 \end{array}$

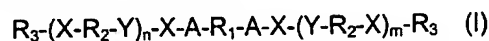
- $R_5$  représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone

- 35 -  $R_1$  est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

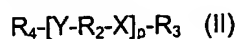
-n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500, préférentiellement entre 100 et 400.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, la matrice polymérique de l'invention consiste en un polyester A2 constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante



dans lesquelles :

- Y est le radical  $\text{—O—}$  quand X représente le radical  $\text{—C—}$   
 $\text{||}$   
 $\text{O}$

- Y est le radical  $\text{—C—}$  quand X représente le radical  $\text{—O—}$   
 $\text{||}$   
 $\text{O}$

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

- R<sub>2</sub> est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

comportant un groupement  $\text{—C—}$  ou  $\text{—O—}$   
 $\text{||}$   
 $\text{O}$

- R<sub>1</sub> est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

-n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500, préférentiellement entre 100 et 400.

La matrice polymérique de l'invention peut également être un copolyesteramide.

Avantageusement m, n et p sont compris entre 100 et 400, notamment entre 100 et 300. m, n et p peuvent par exemple être compris entre 120 et 240. Il est à noter que les valeurs de m et n peuvent être égales. Les valeurs m, n et p peuvent aussi être égales.

Avantageusement, R<sub>2</sub> est un radical pentaméthylénique.

Le polyamide A1 ou le polyester A2 de l'invention comprend avantageusement au moins 45%, de préférence au moins 60%, encore plus préférentiellement au moins 80% molaire de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I).

Le polyamide A1 ou le polyester A2 de l'invention présente avantageusement une masse moléculaire en nombre au moins égale à 10000 g/mol, de préférence au moins égale à 20000 g/mol, plus préférentiellement au moins égale à 25000 g/mol.

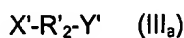
Par masse moléculaire en nombre du polyamide A1 ou du polyester A2, on entend la masse moléculaire en nombre pondérée par les fractions molaires des deux types de chaînes macromoléculaires des formules (I) et (II).

Les fils, fibres, filaments de l'invention, comprenant dans leur matrice polymérique le polyamide A1 et/ou le polyester A2, présentent de bonnes propriétés de résistance à l'abrasion. Ils sont en particulier adaptés à la fabrication de feutres pour machines à papier. L'utilisation du polyamide A1 ou du polyester A2 permet de filer à plus basse température et/ou à pression réduite par rapport aux conditions qui seraient nécessaires en l'absence du polyamide A1 ou du polyester A2. On peut ainsi soit obtenir des fils qui résistent mieux à l'abrasion, soit obtenir des fibres dont les propriétés sont similaires, avec un procédé moins contraignant (notamment en température de mise en œuvre ou en pression de filage).

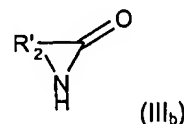
Les fils, fibres et filaments selon l'invention peuvent contenir tous les additifs habituellement utilisés avec de tels polymères, par exemple les stabilisants thermiques, les stabilisants UV, les catalyseurs, les pigments et colorants, les agents antibactériens.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

- a) un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les acides carboxyliques, les alcools, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques,
- b) des monomères de formules générales (IIIa) et (IIIb) suivantes dans le cas du polyamide A1



ou

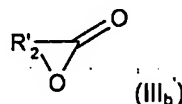


30

b') des monomères de formules générales (IIIa') et (IIIb') suivantes dans le cas du polyester A2



ou



dans lesquelles

- R'<sub>2</sub> représente un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, substitué ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- Y' est un radical amine quand X' représente un radical carboxylique, ou Y' est un radical carboxylique quand X' représente un radical amine, dans le cas du polyamide A1
- Y' est un radical hydroxyle quand X' représente un radical carboxylique, ou Y' est un radical carboxylique quand X' représente un radical hydroxyle, dans le cas du polyester A2

10 Par acide carboxylique ou radical carboxylique dans la présente invention, on entend les acides carboxyliques et leurs dérivés, tels que les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide, les esters, les nitriles etc. Par amine, on entend les amines et leurs dérivés.

15 Les monomères de formule (III<sub>a</sub>) ou (III<sub>b</sub>) sont de préférence les monomères de polyamides du type polyamide 6, polyamide 11, polyamide 12 etc. On peut citer à titre d'exemple de monomères de formule (III<sub>a</sub>) ou (III<sub>b</sub>) pouvant convenir dans le cadre de l'invention le caprolactame, l'acide 6-aminocaproïque, le lauryllactame etc. Il peut s'agir d'un mélange de monomères différents.

20 Comme exemples de monomères de formule (III<sub>a</sub>') ou (III<sub>b</sub>') pouvant convenir dans le cadre de l'invention, on peut citer la caprolactone, la  $\delta$ -valerolactone, l'acide 4-hydroxybenzoïque etc.

Le mélange de monomères peut également comprendre un monomère monofonctionnel utilisé classiquement dans la production des polymères comme limiteur de chaînes.

25 Le mélange de monomères peut également comprendre des catalyseurs.

Lors de l'opération de mélange des monomères, les différents composés du mélange peuvent être introduits sous forme séchée, avec avantageusement un taux d'humidité inférieure à 0,2 %, de préférence inférieur à 0,1 %, et on peut ajouter un composé susceptible de catalyser la polycondensation du polyamide ou du polyester, de préférence en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%. Le taux d'humidité peut être mesuré selon la méthode de K. Fisher.

30 Ces catalyseurs, de préférence introduits en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%, peuvent être choisis parmi les composés phosphorés, par exemple l'acide phosphorique, le tris (2,4-di-tert-butyl phényl) phosphite (commercialisé par la société CIBA sous la référence Irgafos 168), pur ou en mélange avec le N,N-

hexaméthylène bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide) (commercialisé par CIBA sous la référence Irganox B 1171).

Avantageusement le composé a) représente entre 0,05 et 1% molaire par rapport au nombre de moles de monomères de type b) ou b'), préférentiellement entre 0,1 et 5 0,5% molaire.

Dans le cas du polyamide A1, la copolymérisation des monomères est réalisée dans des conditions classiques de polymérisation de polyamides obtenus à partir de lactames ou d'acides aminés.

Dans le cas du polyester A2, la copolymérisation des monomères est réalisée dans 10 des conditions classiques de polymérisation de polyesters obtenus à partir de lactones ou d'acides hydroxy-

La polymérisation peut comprendre une étape de finition afin d'obtenir le degré de polymérisation souhaité.

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le polyamide A1 ou le 15 polyester A2 est obtenu par mélange en fondu, par exemple à l'aide d'un dispositif d'extrusion, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou acides aminés ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou acides hydroxy- et d'un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les alcools, les acides carboxyliques et leurs dérivés, les 20 fonctions réactives étant identiques. Le polyamide est par exemple du polyamide 6, du polyamide 11, du polyamide 12 etc.. Le polyester est par exemple le polycaprolactone, la poly(pivalolactone) etc..

Le composé difonctionnel est ajouté directement dans le polyamide ou le polyester en milieu fondu.

25 Avantageusement le composé difonctionnel représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester.

Lors de l'opération de mélange du polyester ou du polyamide avec le composé difonctionnel, les différents composés du mélange peuvent être introduits sous forme séchée, avec avantageusement un taux d'humidité inférieur à 0,2 %, de préférence 30 inférieur à 0,1%, par exemple dans un dispositif d'extrusion et on peut ajouter un composé susceptible de catalyser la polycondensation du polyamide ou du polyester, de préférence en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%. Ce composé peut être choisi parmi les composés phosphorés, par exemple l'acide phosphorique, le tris (2,4-di-tert-butyl phényl) phosphite (commercialisé par la société CIBA sous la référence 35 Irgafos 168), pur ou en mélange avec le N,N-hexaméthylène bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide) (commercialisé par CIBA sous la référence Irganox B 1171).

Ce composé peut être ajouté sous forme de poudre ou sous forme concentrée dans une

matrice de polyamide (mélange-maître). Le mélange des différents composés peut être mis en œuvre dans un dispositif d'extrusion simple ou double vis.

Le composé difonctionnel de l'invention est de préférence représenté par la formule (IV) :

5  $X''-A-R1-A-X''$ . (IV)

dans laquelle  $X''$  représente un radical amine, un radical hydroxyle ou un groupement carboxylique ou leurs dérivés

R1 et A sont tels que décrits ci-dessus.

A titre d'exemple de radical  $X''$ , on peut citer un radical amine primaire, amine  
10 secondaire etc.

Le composé difonctionnel peut être un diacide carboxylique. A titre d'exemples de diacides, on peut citer l'acide adipique qui est l'acide préféré, l'acide décanoïque ou sébacique, l'acide dodécanoïque, les acides phtaliques tels que l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique. Il peut s'agir d'un mélange comprenant des sous-produits issus de la  
15 fabrication d'acide adipique, par exemple un mélange d'acide adipique, d'acide glutarique et d'acide succinique.

Le composé difonctionnel peut être une diamine. A titre d'exemples de diamines, on peut citer l'hexaméthylène diamine, la méthyl pentaméthylènediamine, la 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, la butane diamine, la métaxylylène diamine.

20 Le composé difonctionnel peut être un dialcool. A titre d'exemples de dialcools, on peut citer le 1,3-propanediol, le 1,2-éthanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol et polytetrahydrofurane.

Le composé fonctionnel peut être un mélange d'une diamine et d'un dialcool.

Dans le cas du polyamide A1, les fonctions réactives du composé difonctionnel  
25 sont généralement des amines ou des acides carboxyliques ou dérivés.

Dans le cas du polyester A2, les fonctions réactives du composé difonctionnel sont généralement des alcools ou des acides carboxyliques ou dérivés.

De préférence le composé difonctionnel est choisi parmi l'acide adipique, l'acide décanoïque ou sébacique, l'acide dodécanoïque, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'hexaméthylène diamine, la méthyl pentaméthylènediamine, la 4,4'-  
30 diaminodicyclohexylméthane, la butane diamine, la métaxylylène diamine, le 1,3-propanediol, le 1,2-éthanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol et le polytetrahydrofurane

Selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention, le polyamide A1 ou le  
35 polyester A2 est obtenu par mélange en fondu, par exemple à l'aide d'un dispositif d'extrusion, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames

et/ou amino-acides ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou hydroxy-acide, avec un composé de formule (V) :



dans laquelle :

- 5 R est un radical hydrocarboné, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique, substitué ou non, et pouvant comprendre des hétéroatomes,

G étant une fonction ou un radical pouvant réagir sélectivement soit avec les fonctions réactives amine, soit avec les fonctions réactives alcool, soit avec les fonctions réactives acide carboxylique du polyamide ou du polyester, pour former des liaisons covalentes. Le polyamide est par exemple du polyamide 6, du polyamide 11, du polyamide 12. Le polyester est par exemple le polycaprolactone ou le poly(pivalolactone).

Le composé de formule (V) est ajouté directement dans le polyamide ou le polyester en milieu fondu.

- Avantageusement le composé de formule (V) représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester.

Lors de l'opération de mélange du polyester ou du polyamide avec le composé de formule (V), les différents composés du mélange peuvent être introduits sous forme séchée, avec avantageusement un taux d'humidité inférieur à 0,2 %, de préférence inférieur à 0,1%, par exemple dans un dispositif d'extrusion et on peut ajouter un composé susceptible de catalyser la polycondensation du polyamide ou du polyester, de préférence en concentration pondérale comprise entre 0,001% et 1%. Ce composé peut être choisi parmi les composés phosphorés, par exemple l'acide phosphorique, le tris (2,4-di-tert-butyl phényl) phosphite (commercialisé par la société CIBA sous la référence Irgafos 168), pur ou en mélange avec le N,N-hexaméthylène bis (3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyhydrocinnamamide) (commercialisé par CIBA sous la référence Irganox B 1171). Ce composé peut être ajouté sous forme de poudre ou sous forme concentrée dans une matrice de polyamide (mélange-maître). Le mélange des différents composés peut être mis en œuvre dans un dispositif d'extrusion simple ou double vis.

Tous les coupleurs de chaînes polymériques ou les agents d'extension de chaînes polymériques connus de l'homme du métier, comprenant généralement deux fonctions identiques ou deux radicaux identiques, et réagissant sélectivement soit avec les fonctions réactives amine, soit avec les fonctions réactives alcool, soit avec les fonctions réactives acide carboxylique du polyamide ou du polyester, pour former des liaisons covalentes, peuvent être utilisés comme composé de formule (V).

- 35 Dans le cas de l'obtention de polyamide A1, le composé (V) peut par exemple réagir sélectivement avec les fonctions amine du polyamide dans lequel il est introduit.

Ce composé ne réagira pas avec les fonctions acide du polyamide dans ce cas.

Les articles filés, fils, fibres ou filaments sont réalisés selon les techniques usuelles de filage à partir d'une composition comprenant une matrice polymérique comprenant au moins le polyamide A1 ou le polyester A2 décrits ci-dessus. Le filage peut être réalisé immédiatement après la polymérisation de la matrice, celle-ci étant sous forme fondue. Il peut être réalisé à partir d'un granulé comportant la composition.

Les articles filés selon l'invention peuvent être soumis à tous les traitements pouvant être effectués dans des étapes ultérieures à l'étape de filage. Ils peuvent en particulier être étirés, texturés, frisés, chauffés, retordus, teints, ensimés, coupés... Ces opérations complémentaires peuvent être réalisées de façon continue et être intégrées après le dispositif de filage ou être réalisées de façon discontinue. Le liste des opérations ultérieures au filage n'a aucun effet limitatif.

L'invention concerne également des articles comprenant des fils, fibres et/ou filaments tels que décrits ci-dessus.

Les fils, fibres, filaments selon l'invention, peuvent être utilisés sous forme tissée, tricotée ou non tissée.

Les fibres selon l'invention sont en particulier adaptées pour la fabrication de feutres pour machines à papier, et notamment pour les non-tissés des feutres pour machines à papier.

Les fils, fibres, filaments selon l'invention peuvent être utilisés également comme fils pour moquettes.

Ils peuvent aussi être utilisés, notamment les monofilaments, pour l'obtention de tissus dans le domaine de la sérigraphie pour les transferts d'impression, ou dans le domaine de la filtration.

Les fils, fibres, filaments de l'invention, et notamment les multifils, peuvent également être utilisés dans la fabrication de cordes, en particulier des cordes d'escalade, ou de courroies, notamment les courroies de convoyage.

Enfin les fils de l'invention peuvent être utilisés pour la fabrication de filets, en particulier les filets de pêche.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

#### **Tests de caractérisation :**

- **Teneur en groupements terminaux**

Les teneurs en groupements terminaux acide [COOH] et amine [NH<sub>2</sub>] sont dosées par potentiométrie.

• **Calcul des taux molaires de chaînes répondant aux formules (I) et (II) précédemment décrites pour les polymères de l'invention**

Dans les exemples 1 à 3 ci-après, les polymères sont constitués d'un mélange de :

- chaînes linéaires correspondant à la formule (II) et comportant 2 extrémités différentes par chaîne (COOH et NH<sub>2</sub>)
- de chaînes linéaires correspondant à la formule (I) et comportant 2 extrémités identiques par chaîne (2 fois COOH)

Dans ce cas particulier, R<sub>3</sub> est le radical hydroxyle et R<sub>4</sub> est le radical hydrogène (tels que définis dans le document)

- Les taux molaire de chaînes répondant aux formules (I) et (II) sont estimés selon les formules suivantes :

$$\text{taux molaire (I)} = ([\text{COOH}] - [\text{NH}_2]) / ([\text{COOH}] + [\text{NH}_2])$$

$$\text{taux molaire (II)} = 2 * [\text{NH}_2] / ([\text{COOH}] + [\text{NH}_2])$$

• **Calcul de la masse moléculaire en nombre**

La masse moléculaire en nombre [M<sub>N</sub>] est estimée selon les formules suivantes :

- dans les exemples comparatifs A et les exemples de l'invention, qui correspondent à des polymères linéaires (par polymère linéaire, on entend un polymère constitué de chaînes macromoléculaires comportant chacune 2 extrémités), on utilise la formule classique  $[M_N] = 2 \cdot 10^6 / ([\text{NH}_2] + [\text{COOH}])$
- dans les exemples comparatifs B, le polymère est un mélange de chaînes linéaires (2 extrémités par chaîne de polymère) et d'étoiles à 4 branches (4 extrémités par chaîne de polymère étoile), donc on utilise la formule établie dans le brevet WO 97/24388 :  $[M_N] = 1 \cdot 10^6 / (\text{Co} + [\text{NH}_2])$  où  $\text{Co} = ([\text{COOH}] - [\text{NH}_2]) / 4$  représente la concentration molaire du composé tétrafonctionnel constituant le motif cœur des étoiles (toutes les fonctions du motif cœur sont identiques : -COOH)

Dans toutes ces formules, les concentrations [COOH], [NH<sub>2</sub>] et Co sont exprimées en µmol/g, la masse [M<sub>N</sub>] étant exprimée en g/mol.

• **Normalisation de la Perte de Charge dans le pack (tête de filière)**

Dans les différents exemples décrits ci-après, on mesure une Perte de Charge (exprimée en bars) lors de la traversée du pack (tête de filière), composé d'éléments de filtration et des capillaires. Toutefois, selon la nature du polymère, il est nécessaire d'ajuster la température du pack et du polymère. Cela a pour effet de changer la valeur de la Perte de Charge. Il est bien connu que la viscosité fondue des polymères, ou dans ce cas, la Perte de Charge, varie avec la température selon une loi de type Arrhenius, qui permet par exemple, à partir des valeurs expérimentales (température T<sub>1</sub> et Perte de Charge ΔP<sub>1</sub>) d'estimer la valeur de la Perte de Charge ΔP<sub>2</sub> à une autre température,

quelconque,  $T_2$ . Ce calcul peut par ailleurs être étendu aux cas où les deux conditions de filage correspondent en plus à des débits différents (lorsque la variation en valeur absolue  $|\Delta Q/Q|$  est inférieure à 50%), respectivement  $Q_1$  et  $Q_2$  :

$$\Delta P_2 = Q_2 / Q_1 \times \Delta P_1 \times \text{Exp} [E \times (1 / T_2 - 1 / T_1) / R]$$

- 5 Dans cette formule,  $T_1$  et  $T_2$  sont exprimés en degrés Kelvin,  $E$  l'énergie d'activation, exprimée en J/mol et  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $R = 8,31 \text{ J/mol/K}$ ).

Dans cette formule, le débit  $Q$  peut être mesuré, de façon totalement équivalente à plusieurs niveaux. Le plus simple est de mesurer le titre (l'unité étant le dtex, égale à la masse en g de 10000m de multifilament).

- 10 Dans ces conditions,  $Q$  s'obtient aisément en écrivant :

$$Q = t \cdot v / 10000$$

Dans cette formule, le débit  $Q$  est exprimé en g/min, le titre  $t$  est exprimé en dtex=g/10000m et la vitesse  $v$  est exprimée en m/min.

- 15 Comme tous les essais ont été réalisés avec la même vitesse d'appel, il suffit dès lors de remplacer dans la formule précédente le rapport des débits  $Q_2/Q_1$  par le rapport des titres  $t_2/t_1$ .

Dans le cas du Polyamide, l'énergie d'activation  $E$  est égale à 60 kJ/mol (M.I. Kohan, Nylon Plastics, page 140, ed. John Wiley & Sons, Inc., 1973).

- 20 Afin de procéder à une comparaison des différentes conditions de filage ( $T_1$ ,  $\Delta P_1$ ) des exemples détaillés ci-après, il est procédé à une normalisation, c'est à dire que les valeurs de pertes de charges  $\Delta P_1$  mesurées à  $T_1$  (variable d'un essai à l'autre) pour un débit de  $Q_1$  (produit du titre en dtex par la vitesse en m/min, variables d'un essai à l'autre), sont toutes ramenées à la même température  $T_2$  choisie égale à 250°C et au même débit  $Q_2$  (équivalent à 200 dtex à 800 m/min) selon la formule précédente. Les
- 25 valeurs  $\Delta P_2$  des différents exemples peuvent dès lors être comparées entre elles.

#### • Test de résistance à l'abrasion

- 30 La figure 1 représente schématiquement l'appareillage utilisé pour le test de résistance à l'abrasion. La référence 1 représente le fil, la référence 2 un barreau en céramique, la référence 3 une masse de 3g, la référence 4 de l'eau.

- 35 Dans ce test, déjà décrit dans la littérature (conférence "Abrasion Resistant PA fiber", Man-Made Fiber Congress, Dornbirn, Sept 2002), un filament unitaire est soumis à une pré-tension de 3 g. Le fil est immergé dans un bain d'eau à 23°C. Le filament frotte contre un barreau de céramique de diamètre 10mm, commercialisé par la société Rothschild pour le test FFAB (« Felt Fiber Abrasion Tester ») de rugosités de surface  $R_a=1,7\mu\text{m}$ ,  $R_z=8,9\mu\text{m}$  et  $R_{\text{max}}=11,3\mu\text{m}$ . Le barreau est en rotation à 300 tours/minutes avec un angle de contact du fil sur le barreau (embarrage) de 90°.

Avant le test, le filament est tout d'abord préalablement désensimé pendant 1 heure dans un montage à Soxhlet dans de l'éther de pétrole puis conditionné pendant 24h dans un bain d'eau à 25°C.

On note le nombre total de tours avant la rupture du filament. Ce nombre est divisé par le titre unitaire du brin afin de s'affranchir du titre du brin qui peut varier d'un essai à l'autre.

Au total, l'expérimentation est renouvelée 30 fois et on fait la moyenne des résultats.

## 10 Exemples :

### Exemples Comparatifs A = polyamide 6

#### Synthèse

Les polyamides 6 appelés A1, A2, A3 et A4 sont synthétisés. Ils présentent les caractéristiques suivantes :

Polyamide 6	[NH <sub>2</sub> ]* μmol/g	[COOH]* μmol/g	[M <sub>N</sub> ]** g/mol
A1	44	53	20600
A2	31	51	24360
A3	36	39	26600
A4	35	35	28570

\* mesures réalisées a posteriori sur le fil

\*\*  $[M_N] = 2 \cdot 10^6 / ([NH_2] + [COOH])$

## 20 Filage

Ces polyamides 6 sont filés dans les conditions suivantes :

- extrudeuse double-vis,
- température ajustée afin d'obtenir une filabilité satisfaisante
- filière de 10 trous
- refroidissement air
- vitesse d'appel de 800 m/min
- titre global de l'ordre de 200 à 240 dtex

Dans ces conditions de température et de débit, on observe une perte de charge lors de la traversée du « pack » (bloc filière comprenant les éléments de filtration et les capillaires). Le tableau suivant précise les valeurs brutes (température, titre, perte de charge) ainsi que les valeurs renormalisées, c'est-à-dire ramenées à une température

constante (250°C) et un débit constant (correspondant à un titre de 200dtex pour une vitesse d'appel de 800m/min). La renormalisation est réalisée conformément à la formule précédemment décrite.

Polyamide 6	T <sub>1</sub> °C	ΔP <sub>1</sub> bars	t <sub>1</sub> dtex	ΔP <sub>2</sub> bars
A1	248	123	209	112
A2	264	143	240	171
A3	301	125	243	350
A4	307	151	240	488

5

### Etirage

Le taux d'étirage est ajusté de façon à obtenir après étirage le niveau souhaité d'allongement à la rupture : environ 80%. Le fil ainsi obtenu est toujours composé de 10 filaments.

10

### Exemples Comparatifs B = Polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoile

#### Synthèse

Les polyamides étoile B1, B2, B3 sont obtenus par copolymérisation à partir de caprolactame en présence d'environ 0,5% molaire de 2,2,6,6-tétra(β-carboxyéthyl)cyclohexanone, selon un procédé décrit dans le document FR 2743077. Ils présentent les caractéristiques suivantes :

Polyamide 6 étoile	[NH <sub>2</sub> ]* μmol/g	[COOH]* μmol/g	[M <sub>N</sub> ]** g/mol
B1	15	169	18690
B2	30	58	27080
B3	22	79	27720

\* mesures réalisées a posteriori sur le fil

\*\*  $[M_N] = 1 \cdot 10^6 / (([COOH] - [NH_2])/4 + [NH_2])$

20

**Filage**

Le fil ainsi obtenu est composé de 10 filaments dont le titre global est de l'ordre de 240 dtex.

- Comme précédemment, ces polymères sont filés dans les conditions de température et de débit telles que l'on ait une bonne filabilité. Dans ces conditions, on observe une perte de charge que l'on renormalise à température et débit constant, comme précédemment.

Polyamide 6 étoile	T <sub>1</sub> °C	ΔP <sub>1</sub> bars	t <sub>1</sub> dtex	ΔP <sub>2</sub> bars
B1	232	58	240	30
B2	287	148	242	304
B3	281	130	239	235

10 **Etirage**

Le taux d'étirage est ajusté de façon à obtenir après étirage le niveau souhaité d'allongement à la rupture. Il est toujours composé de 10 filaments.

**Exemples 1-3 selon l'invention**

15 **Synthèse**

Ces polymères sont obtenus par polycondensation de caprolactame en présence d'acide adipique. Ils présentent les caractéristiques suivantes :

Polyamide	Teneur en acide adipique mol. %	[NH <sub>2</sub> ]* μmol/g	[COOH]* μmol/g	Taux molaire (I)	Taux molaire (II)	[M <sub>N</sub> ]** g/mol
1	0,6	8	122	88	12	15360
2	0,27	12	62	68	32	27030
3	0,18	15,5	50,5	53	47	30300

\* mesures réalisées a posteriori sur le fil

20 \*\*  $[M_N] = 2 \cdot 10^6 / ([NH_2] + [COOH])$

**Filage**

Les fils ainsi obtenus sont toujours composés de 10 filaments dont le titre global est de l'ordre de 200dtex.

- 5 Comme précédemment, ces polymères sont filés dans les conditions de température et de débit telles que l'on ait une bonne filabilité. Dans ces conditions, on observe une perte de charge que l'on renormalise à température et débit constant, comme précédemment.

Polyamide	T <sub>1</sub> °C	$\Delta P_1$ bars	t <sub>1</sub> dtex	$\Delta P_2$ bars
1	225	67	212	32
2	277	128	220	229
3	298	191	212	574

10 **Etirage**

Le taux d'étirage est ajusté de façon à obtenir après étirage le niveau souhaité d'allongement à la rupture. Il est toujours composé de 10 filaments. Le titre unitaire est de 9,9 dtex.

15 **Exemple 4 : Mesure de la résistance à l'abrasion**

Le tableau 1 ci-dessous présente les caractéristiques en termes de fluidité et de tenue à l'abrasion des exemples comparatifs A, B ainsi que des exemples conformes à l'invention.

20

Tableau 1

	$\Delta P_{\text{normalisée}}$ (bars)	[M <sub>N</sub> ] (g/mol)	Abrasion (cycles/dtex)
Ex comparatif A1	112	20 600	185
Ex comparatif A2	171	24 360	211
Ex comparatif A3	350	26 600	283
Ex comparatif A4	488	28 570	335
Ex comparatif B1	30	18 690	130
Ex comparatif B2	304	27 080	214
Ex comparatif B3	235	27 720	182
Ex 2	229	27 030	272
Ex 3	574	30 300	385

La Figure 2 est un graphique représentant en abscisse la perte de charge lors de la traversée du pack (exprimée en bars), et en ordonnée la résistance à l'abrasion.

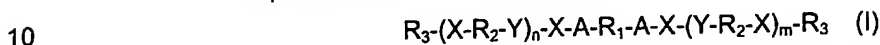
(exprimée en cycle/dtex). Sur cette Figure 2, les polymères A sont représentés par des losanges, les polymères B sont représentés par des carrés, et les polymères 2-3 sont représentés par des triangles.

- Il apparaît que pour les polymères testés, la résistance à l'abrasion est directement liée à la perte de charge (elle-même directement liée à la masse moléculaire). En d'autres termes, l'amélioration de cette propriété d'usage n'est possible qu'aux dépens de l'augmentation de la perte de charge, c'est-à-dire la dégradation de la processabilité. Or, cette perte de charge (ou viscosité fondue) ne peut infiniment être augmentée sans induire de dégradation thermique du polymère, par exemple.
- 5 Par rapport à la corrélation résistance à l'abrasion – perte de charge des exemples comparatifs A, il apparaît que les exemples comparatifs B, obtenus ici par mélange avec des étoiles à 4 branches se traduisent par une dégradation du compromis.
- 10 En revanche, les exemples conformes à l'invention, se traduisent par une amélioration du compromis, c'est-à-dire par la possibilité d'obtenir des résistances à l'abrasion supérieures pour une même processabilité.
- 15

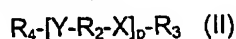
REVENDICATIONS

5 1. Fils, fibres et filaments résistants à l'abrasion obtenus à partir d'une composition comprenant une matrice polymérique, la matrice polymérique consistant en un polycondensat constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante



dans lesquelles

15 -X-Y- est un radical issu de la condensation de deux fonctions réactives F<sub>1</sub> et F<sub>2</sub> telles que

- F<sub>1</sub> est le précurseur du radical -X- et F<sub>2</sub> le précurseur du radical -Y- ou inversement,

- les fonctions F<sub>1</sub> ne peuvent réagir entre elles par condensation
- 20 - les fonctions F<sub>2</sub> ne peuvent réagir entre elles par condensation

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

- R<sub>2</sub> est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

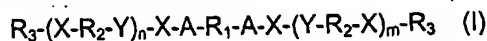
25 - R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

- R<sub>1</sub> est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

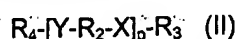
- n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500.

30 2. Fils, fibres et filaments selon la revendication 1, caractérisés en ce que la matrice polymérique consiste en un polyamide A1 constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :



- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante

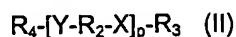
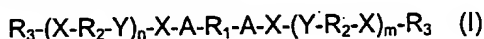


dans lesquelles :

- Y est le radical  $\begin{array}{c} \text{—N—} \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$  quand X représente le radical  $\begin{array}{c} \text{—C—} \\ || \\ \text{O} \end{array}$
- Y est le radical  $\begin{array}{c} \text{—C—} \\ || \\ \text{O} \end{array}$  quand X représente le radical  $\begin{array}{c} \text{—N—} \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$
- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.
- R<sub>2</sub> est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.
- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné
- comprenant un groupement  $\begin{array}{c} \text{—C—} \\ || \\ \text{O} \end{array}$  ou  $\begin{array}{c} \text{—N—} \\ | \\ \text{R}_5 \end{array}$
- R<sub>5</sub> représente l'hydrogène ou un radical hydrocarboné comprenant de 1 à 6 atomes de carbone
- R<sub>1</sub> est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.
- n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500.

3. Fils, fibres et filaments selon la revendication 1, caractérisés en ce que la matrice polymérique consiste en un polyester A2 constitué de :

- 30 à 100% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I) suivante :
- 0 à 70% molaire (bornes comprises) de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (II) suivante



dans lesquelles :

- Y est le radical  $\text{—O—}$  quand X représente le radical  $\begin{array}{c} \text{—C—} \\ || \\ \text{O} \end{array}$
- Y est le radical  $\begin{array}{c} \text{—C—} \\ || \\ \text{O} \end{array}$  quand X représente le radical  $\text{—O—}$

- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone.

- R<sub>2</sub> est un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique ramifié ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone.

- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> représente l'hydrogène, un radical hydroxyle ou un radical hydrocarboné

comprenant un groupement  $\begin{array}{c} \text{—C—} \\ || \\ \text{O} \end{array}$  ou  $\text{—O—}$

- R<sub>1</sub> est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes.

- n, m et p représentent chacun un nombre compris entre 50 et 500.

5

4. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications précédentes ; caractérisés en ce que n, m et p sont compris entre 100 et 300.

5. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 comprend au moins 45%, de préférence au moins 60% molaire de chaînes macromoléculaires répondant à la formule (I).

10

6. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 5, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 présente une masse moléculaire en nombre au moins égale à 25000 g/mol.

15

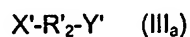
7. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications précédentes, caractérisés en ce que R<sub>2</sub> est un radical pentaméthylénique.

20

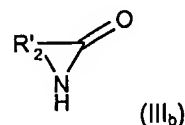
8. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par copolymérisation à partir d'un mélange de monomères comprenant :

25

- a) un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les acides carboxyliques, les alcools, et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques,
- b) des monomères de formules générales (IIIa) et (IIIb) suivantes dans le cas du polyamide A1



ou



30

b') des monomères de formules générales (IIIa') et (IIIb') suivantes dans le cas du polyester A2



dans lesquelles

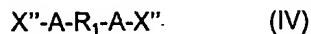
- $R'_2$  représente un radical hydrocarboné aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, substitué ou non, comprenant de 2 à 20 atomes de carbone, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- $Y'$  est un radical amine quand  $X'$  représente un radical carboxylique, ou  $Y'$  est un radical carboxylique quand  $X'$  représente un radical amine, dans le cas du polyamide A1
- $Y'$  est un radical hydroxyle quand  $X'$  représente un radical carboxylique, ou  $Y'$  est un radical carboxylique quand  $X'$  représente un radical hydroxyle, dans le cas du polyester A2.

9. Fils, fibres et filaments selon la revendication 8, caractérisés en ce que le composé a) représente entre 0,05 et 1% molaire par rapport au nombre de moles de monomères de type b) ou b').

10. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par mélange en fondu d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou amino-acides ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou hydroxy-acides avec un composé difonctionnel dont les fonctions réactives sont choisies parmi les amines, les alcools, les acides carboxyliques et leurs dérivés, les fonctions réactives étant identiques.

11. Fils, fibres et filaments selon la revendication 10 caractérisés en ce que le composé difonctionnel représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester.

12. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisés en ce que le composé difonctionnel est représenté par la formule (IV) :



dans laquelle X" représente un radical amine, un radical hydroxyle, un groupement carboxylique ou leurs dérivés.

13. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisés en ce que le composé difonctionnel est choisi parmi l'acide adipique, l'acide décanoïque ou sébacique, l'acide dodécanoïque, l'acide téréphtalique, l'acide isophtalique, l'hexaméthylène diamine, la méthyl pentaméthylènediamine, la 4,4'-diaminodicyclohexylméthane, la butane diamine, la métaxylylène diamine, le 1,3-propanediol, le 1,2-éthanediol, le 1,4-butanediol, le 1,5-pentanediol, le 1,6-hexanediol et le polytetrahydrofurane.

14. Fils, fibres et filaments selon l'une des revendications 2 à 7, caractérisés en ce que le polyamide A1 ou le polyester A2 est obtenu par mélange en fondu, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou amino-acides ou d'un polyester du type de ceux obtenus par polymérisation de lactones et/ou hydroxy-acides, avec un composé de formule (V) :



dans laquelle

- R est un radical hydrocarboné, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique, substitué ou non, et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- G étant une fonction ou un radical pouvant réagir sélectivement soit avec les fonctions réactives amine, soit avec les fonctions réactives alcool, soit avec les fonctions réactives acide carboxylique du polyamide ou du polyester, pour former des liaisons covalentes.

25

15. Fils, fibres et filaments selon la revendication 14, caractérisés en ce que le composé de formule (V) représente entre 0,05 et 2% en poids par rapport au poids de polyamide ou de polyester.

30

16. Article comprenant des fils, fibres et/ou filaments selon l'une des revendications 1 à 15.

35

17. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un feutre pour machine à papier.

18. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un tapis ou d'une moquette.

5 19. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'une corde ou d'une courroie.

20. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un tissu pour transfert d'impression ou pour filtration.

10 21. Article selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il s'agit d'un filet.

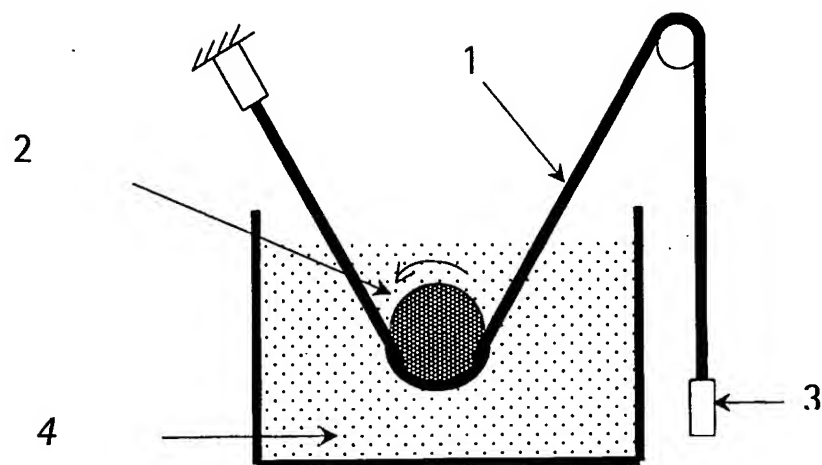
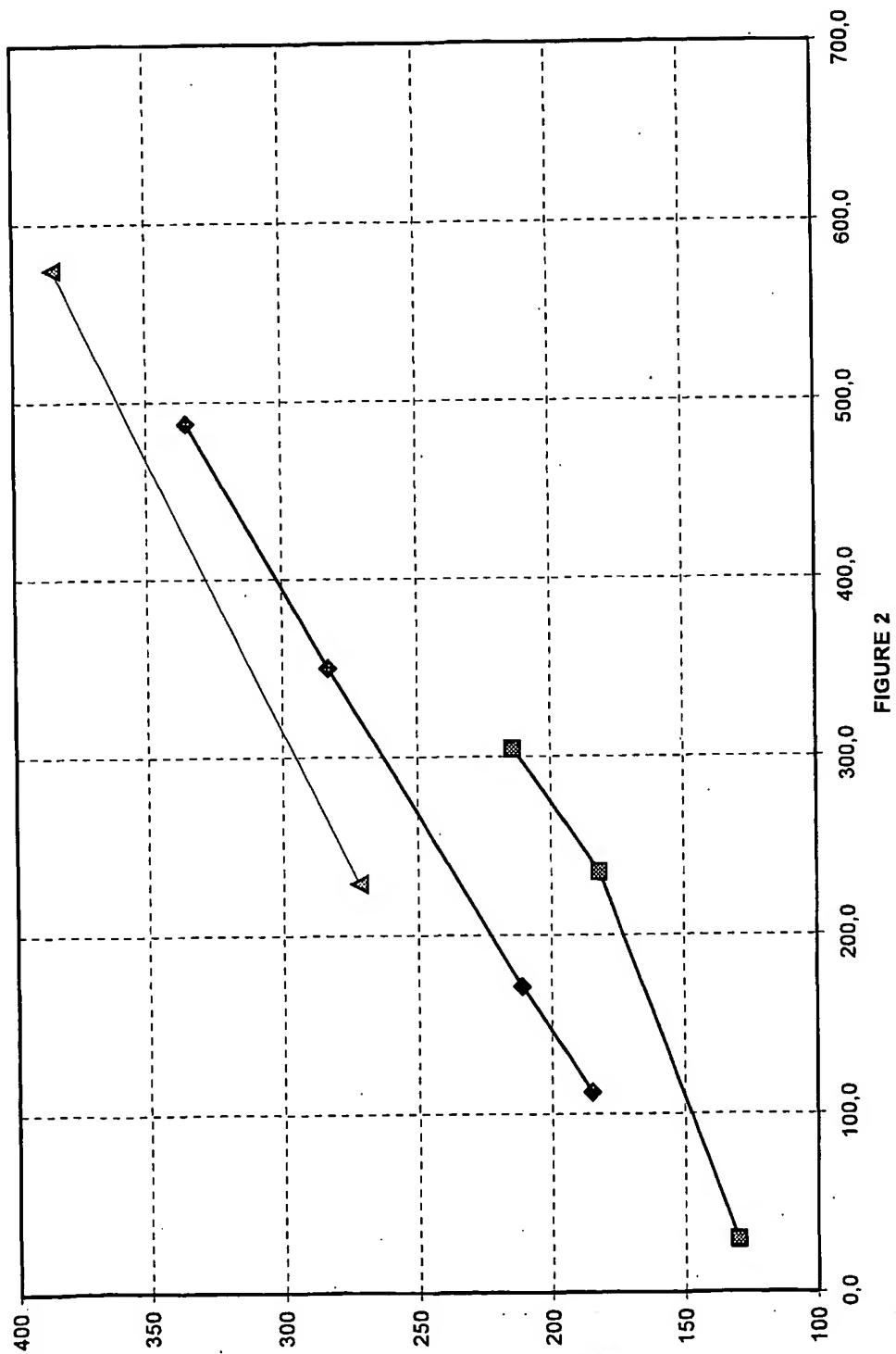


FIGURE 1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**